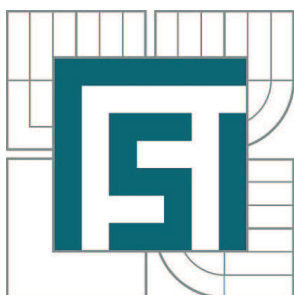


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

## STANOVENÍ MOŽNÉ PŘÍČINY KOROZNÍHO POŠKOZENÍ POVRCHU LITINOVÉ FORMY

ASSESSMENT OF PROBABLE CAUSES OF CORROSION DAMAGE OF A MOULD MADE OF  
CAST IRON

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

PETR SOBOLA

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. ONDŘEJ MAN, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Petr Sobola

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Stanovení možné příčiny korozního poškození povrchu litinové formy**

v anglickém jazyce:

### **Assessment of probable causes of corrosion damage of a mould made of cast iron**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Předmětem práce bakaláře bude na základě zjištěných teoretických poznatků o korozi slitin železa navrhnout a provést krátkou srovnávací zkoušku rychlosti korozního napadení povrchu litinové formy a její výsledky vyhodnotit.

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je zhodnotit, zda je možné, aby za omezený čas v řádu jednotek dní došlo ke koroznímu napadení litinové formy v takovém rozsahu, jaký je pozorován na poškozeném dílci.

Seznam odborné literatury:

ČSN EN ISO 8044 (038001) [Koroze kovů a slitin - Základní termíny a definice]. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, c2000.

ČSN ISO 11845 (038100) [Koroze kovů a slitin - Všeobecné zásady pro korozní zkoušky]. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, c1997. 8s.

ČSN 03 8137 [Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocování korozního napadení]. Praha: Federální úřad pro normalizaci a měření, c1990. 19s.

ČSN 03 8135 [Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Korozní zkoušky v kapalinách a parách. Všeobecné požadavky]. Praha: Federální úřad pro normalizaci a měření, c1990. 8s.

ČSN ISO 11463 (038146) [Koroze kovů a slitin - Hodnocení bodové koroze]. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, c1997. 14s.

ČSN ISO 8407 (038102) [Koroze kovů a slitin. Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám]. Český normalizační institut, c1994. 9s.

ČSN 01 8003 [Zásady pro bezpečnou práci v chemických laboratořích]. Český normalizační institut, c2002. 17s.

HRUBÝ, V., TULKA, J.: Koroze a ochrana materiálů ; Učební text pro obor Materiálové a technologické inženýrství. Vojenská akademie v Brně, 1997. 140s.

ČÍHAL, V.: Mezikrystalová koroze ocelí a slitin ; vysokoškolská příručka pro vysoké školy technické. 3., přeprac a dopln. vyd.. Praha: SNTL, 1984. 355 s.

HRSTKA, J., MÍŠEK, B.: Koroze a povrchová úprava kovů. Brno, VUT, 1973. 208 s.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Ondřej Man, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 11.12.2011

L.S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
Ředitel ústavu

---

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan fakulty

## **Abstrakt**

Bakalářská práce se zabývá řešením problému sklářských forem, na kterých bylo působením korozního média po dobu maximálně dvou dní způsobeno poškození. Obsahuje teoretický rozbor problému, návrh a provedení experimentu. Na základě výsledku experimentu byl vyvozen závěr, že nebylo jednoznačně prokazatelné, že by za 48 hodin bylo možné dosáhnout poškození v tak velkém rozsahu, jaké bylo pozorováno.

## **Abstract**

Bachelor's thesis deals with solution of problems on glass moulds. Those moulds were exposed to the corrosion medium for up to two days which caused their damage. The thesis contains theoretical analysis of the problem, layout for the corrosion experiment and its execution. Based on the experiment a conclusion was pronounced that we cannot definitely say that 48 hours were enough to achieve as high the damage as was observed.

## **Klíčová slova**

Elektrochemická koroze, litina s lupínkovým grafitem, korozní zkouška ponorem

## **Key words**

Electrochemical corrosion, lamellar graphite cast iron, immersion corrosion test

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

SOBOLA, P. *Stanovení možné příčiny korozního poškození povrchu litinové formy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 34 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ondřej Man, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: „Stanovení možné příčiny korozního poškození litinové formy“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a zdrojů uvedených v seznamu na konci této práce. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně dne 25.5.2012

.....  
(Petr Sobola)

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucímu práce panu Ing. Ondřeji Manovi, Ph.D za obětavou spolupráci, ochotu a cenné rady, které my poskytl při řešení této práce.

# 1 OBSAH

<b>1</b>	<b>OBSAH.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>CÍL PRÁCE .....</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>KOROZE .....</b>	<b>5</b>
4.1	CHEMICKÁ KOROZE .....	5
4.1.1	Koroze kovů v oxidujících plyných prostředích .....	5
4.1.2	Koroze kovů v redukujících plyných prostředích:.....	6
4.2	ELEKTROCHEMICKÁ KOROZE .....	7
4.2.1	Pasivace .....	7
4.2.2	Pourbaixovy diagramy .....	8
4.2.3	Heterogenita v korozním systému .....	9
4.2.4	Atmosférická koroze .....	10
4.2.5	Koroze ve vodách .....	11
4.2.6	Půdní koroze.....	11
4.2.7	Koroze ve vodných roztocích kyselin zásad a solí.....	11
<b>5</b>	<b>DĚLENÍ PODLE POVAHY NAPADENÍ (VZHLEDU).....</b>	<b>13</b>
5.1	ROVNOMĚRNÁ KOROZE.....	13
5.2	NEROVNOMĚRNÉ A SKVRNITÉ NAPADÁNÍ.....	14
5.3	DŮLKOVÁ KOROZE.....	14
5.4	BODOVÁ KOROZE (PITTING) .....	14
5.5	ŠTĚRBINOVÁ KOROZE .....	15
5.6	NITKOVÁ KOROZE .....	15
5.7	PODPOVRCHOVÁ KOROZE.....	15
5.8	SELEKTIVNÍ KOROZE .....	16
5.9	MEZIKRYSTALOVÁ KOROZE .....	16
<b>6</b>	<b>KOROZNÍ ZKOUŠKY.....</b>	<b>17</b>



6.1	EXPOZIČNÍ ZKOUŠKY .....	17
6.1.1	Dlouhodobá atmosférická zkouška .....	17
6.1.2	Zkouška úplným ponorem .....	18
6.1.3	Zkouška v korozní komoře.....	18
6.1.4	Zkouška v kondenzační komoře .....	18
6.2	ELEKTROCHEMICKÉ METODY .....	18
6.2.1	Potenciodynamická zkouška .....	19
6.2.2	Potenciostatická zkouška .....	19
6.2.3	Galvanostatická zkouška .....	19
6.2.4	Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).....	19
6.2.5	Metoda polarizačního odporu .....	19
<b>7</b>	<b>LITINY .....</b>	<b>20</b>
7.1	GRAFITICKÉ LITINY .....	20
<b>8</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>21</b>
8.1	PRŮBĚH PŘÍPRAVY VZORKŮ PRO KOROZNÍ ZKOUŠKU.....	21
8.2	ZKOUŠKA V KOROZNÍ LÁZNI.....	22
8.3	HODNOCENÍ MAXIMÁLNÍ HLOUBKY KOROZNÍHO NAPADENÍ .....	25
8.4	VÝSLEDKY EXPERIMENTU.....	26
<b>9</b>	<b>ZÁVĚR A DISKUZE VÝSLEDKŮ .....</b>	<b>27</b>
<b>10</b>	<b>LITERÁRNÍ PRAMENY .....</b>	<b>29</b>
<b>11</b>	<b>SEZNAM POUŽÍTÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>30</b>

## 2 ÚVOD

Při průmyslovém zpracování kovů je zapotřebí neustálá dodávka určitého množství energie. Tím vzniká vysoce energeticky bohatý produkt, který je za normálních podmínek nestabilní, a podléhá tak samovolné korozi. To znamená, že se energie vynaložená na jeho přípravu uvolňuje do okolí. Kov přechází během koroze do stabilnějšího stavu s menším obsahem energie a méně uspořádanou strukturou. Dále se kov proměňuje do korozních produktů, které jsou svým vzhledem i složením blízké výchozí surovině pro výrobu, kterou je ruda [4].

Korozi přitom nepodléhají jenom kovy a jejich slitiny, ale také jí podléhá i mnoho dalších anorganických a organických materiálů, mezi které se řadí např. polymery, keramika, beton, plasty. Proto je také v současné době korozní ochrana stále aktuálním a závažným problémem všech průmyslově vyspělých zemí světa. V těchto státech dosahují korozní ztráty tři až pět procent hrubého společenského produktu, což v České republice činí přibližně 100 miliard korun ročně, o které v důsledku koroze přijdeme. Tyto ztráty se dělí na přímé a nepřímé. Mezi přímé ztráty můžeme zařadit náklady na protikorozní opatření, náklady na opravy zařízení poškozených korozí nebo náklady spojené s vyřazením zařízení poškozeného korozí. Mezi nepřímé ztráty můžeme pak zařadit ztráty vzniklé poškozením zařízení vlivem koroze, různé prostoje spojené s opravou přístroje, omezení nebo zastavení přístroje spojené s odstavením průmyslové výroby. Tyto korozní náklady se plně promítají do cen všech výrobků. Americká firma EPRI (Electric Power Research Institute) zveřejnila výzkum, ve kterém uvádí, že energetické odvětví je odvětví, ve kterém je cena výrobků zatížena nejvíce, a že až deset procent ceny elektrické energie tvoří ztráty zapříčiněné korozí materiálu [3; 4].

Předpokládá se, že pokud by v současné době bylo maximálně využito poznatků o korozi a protikorozní ochraně, bylo by možné na jejich základě a s jejich využitím snížit náklady na korozní znehodnocení asi o dvacet pět procent. Logickým důsledkem těchto technických a ekonomických problémů je skutečnost, že korozní věda nabývá na významu a vážnosti. Korozní inženýrství zkoumá především teoretické otázky korozních procesů, jejich mechanismy a kinetiku [3; 4].

Náplní této bakalářské práce je řešení problému, který se stal ve skladu nejmenované sklárny. V tomto skladu došlo k nezákonnému vniknutí osob do objektu a poškození vodovodního potrubí. Unikající voda působila v skladu jako korozní prostředí, a zapříčinila poškození uskladněných litinových forem, které tím vyřadila z provozu. Od okamžiku vzniku závady do doby jejího odhalení a uzavření kohoutů uběhly maximálně dva dny.

### 3 CÍL PRÁCE

Cílem bakalářské práce je provedení a zhodnocení jednoduchého korozního experimentu, na jehož základě bude možné posoudit hypotézu o korozním poškození, která je formulována následovně: je možné, aby k tak velkému koroznímu poškození, jaké bylo nalezeno na formě ze skladu sklárny, došlo za dobu nejdéle dvou dní?

Ke splnění cíle práce a potvrzení nebo vyvrácení hypotézy o korozním poškození je stěžejní studium a charakteristika problematiky týkající se elektrochemické koroze ve vodním prostředí, na základě čehož bude navržen a zrealizován korozní experiment.

## 4 KOROZE

Výraz koroze pochází již z 16. století, vychází z latinského "corroderre", které bylo v té době používáno k označení chemického působení rtuti na kovy. Korozi můžeme charakterizovat jako děj, při kterém dochází ke ztrátě technicky významných vlastností (chemických, mechanických, technologických, elektrických), úbytku materiálu nebo jeho úplné degradaci. Tedy k nevratnému zhoršení jeho bezpečnosti a spolehlivosti [3].

Koroze je chemický nebo chemickofyzikální proces interakce kovového materiálu s prostředím. Toto prostředí zapříčiňuje tvorbu korozních produktů a jeho důsledkem je rozrušení materiálu a vznik korozních produktů [3].



Obr 3.1 Základní dělení koroze

### 4.1 Chemická koroze

Chemická koroze kovů je samovolná vzájemná interakce kovu s korozním prostředím, při které oxidace kovu a redukce oxidující složky prostředí probíhají současně. Chemická koroze probíhá většinou v plynných prostředích, za zvýšených teplot. Dochází k ní vlivem prostředí, která obsahují prvky jako jsou kyslík, oxidy uhlíku, síry nebo i působením halogenů [1].

#### 4.1.1 Koroze kovů v oxidujících plynných prostředích

Mezi plyny oxidačního charakteru můžeme zařadit kyslík, vzduch, vodní páru, oxid uhličitý, oxid siřičitý, oxid sýrový, oxid siřičitý. Tyto plyny vytvářejí při reakci s povrchem kovu vrstvu korozních zplodin, která je tvořena iontovými a valenčními sloučeninami. Důležitou vlastností této vrstvy je její homogenita, neboli kompaktnost, která určuje rychlost oxidace. Rychlost tvorby a vlastnosti vznikajících vrstev, jsou určeny řadou parametrů, jako jsou druh oxidu, jeho ochranné vlastnosti, teplota a tlak [3].

Podle tloušťky pak můžeme dělit vzniklé vrstvy na:

- tenké – tloušťka od desetin nm do 40 nm, jsou neviditelné,
- střední – někdy tvoří barevné zabarvení, tloušťka od 40 nm do 500 nm,
- tlusté – jejich tloušťka přesahuje 500 nm a dosahuje technicky nezanedbatelných hodnot (např. okuje u ocelí) [3].

Pokud oxidická vrstva rovnoměrně pokrývá celý povrch, tak může na povrchu působit jako ochranná vrstva. Možnost tvorby vrstev s takovými vlastnostmi je dána Pilling-Bedworthovým pravidlem rovnice (1) vyjadřující poměr molárního objemu oxidové vrstvy a atomového objemu kovu, pokud je tento poměr menší než jedna, pak vrstva nemá ochranné vlastnosti. Vrstva nedokáže povrch kovu dokonale pokrýt a reagující složka má trvalý přístup k povrchu. Pokud je poměr větší než jedna, vrstva může mít ochranný charakter a v případech, kdy toto číslo dosahuje vysokých hodnot, pak je kompaktnost vrstvy narušena pnutím a vzniklými defekty a její ochranné vlastnosti se snižují [3]  
Pillingovo- Bedworthovo číslo [1]:

$$\frac{V_{\text{MeA}}}{V_{\text{Me}}}, V_{\text{MeA}} = \frac{M_{\text{MeA}}}{\rho_{\text{MeA}}} \quad \text{a} \quad V_{\text{Me}} = \frac{M_{\text{Me}}}{\rho_{\text{Me}}} \quad (1)$$

$M_{\text{MeA}}$  – molární hustota zplodiny

$\rho_{\text{MeA}}$  – hustota zplodiny

$M_{\text{Me}}$  – atomová hustota kovu

$\rho_{\text{Me}}$  – hustota kovu

### Koroze železa v prostředí kyslíku

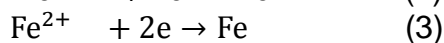
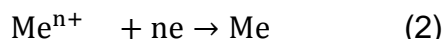
Vlivem oxidace železa vznikají na jeho povrchu okuje, které se skládají ze tří druhů oxidových vrstev:

- vnitřní – FeO (wüstit) který vzniká od 575°C a výše,
- střední – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetit) vznikající při teplotách do 560°C,
- vnější – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit) jejíž tvorba je podmíněna zvýšeným parciálním tlakem.

Rychlost vzniku těchto vrstev je určena iontovou vodivostí [3].

### 4.1.2 Koroze kovů v redukujících plynných prostředích:

Redukce je děj, při kterém reagující látka získává elektrony podle obecného schématu rovnice 2 a 3[1]:



Mezi prvky způsobující tento druh koroze patří především vodík a jeho sloučeniny, jako další pak dusík, methan a amoniak.

V technické praxi dochází nejčastěji k degradaci kovu vodíkem. Tyto změny jsou zapříčiněny vodíkem rozpouštějícím se v kovu. Jedná se o vodíkovou křehkost, kterou způsobuje vodík rozpuštěním a difuzí v železe a vodíkovou korozi, která je způsobena narušováním materiálu vodíkem, vznikajícím především reakcí s uhlíkem přítomným v oceli [1].

Hlavním poškozujícím dějem při korozi bývá nejčastěji anodické (oxidativní) rozpouštění kovu. Mezi procesy u kterých není hlavní dějem oxidace, ale souvisejí se vstupem atomárního vodíku do mřížky, patří vodíková křehkost, vodíkem vyvolané praskání, vodíkové puchýře a vodíková koroze [1].

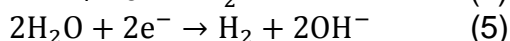
## 4.2 Elektrochemická koroze

Tato koroze zahrnuje případy koroze ve vodivých prostředích – elektrolytech. Každá elektrochemická korozní reakce v sobě obsahuje dvě spřažené reakce, a to reakci anodovou a katodovou, které nemohou probíhat samostatně. Elektrochemická koroze pak probíhá v redukčně oxidačním prostředí [2].

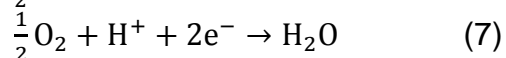
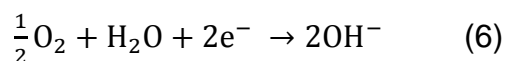
Anodová reakce je reakcí oxidační, představuje tedy vlastní korozi, a je zdrojem elektronů. Katodová reakce je pak reakcí redukční, spojenou s redukcí některé složky korozního systému, která spotřebovává vyprodukované množství elektronů. V opačném případě by docházelo k hromadění elektrického náboje, a tedy ke zvýšení potenciálu elektrody a následnému brzdění probíhající koroze. Tomuto rozpouštění kovu říkáme polarizace. Aby toto rozpouštění mohlo probíhat dál, je třeba vyrušit působení přitažlivých sil elektronů a iontů, a to jejich depolarizací [1; 2].

Jako depolarizátory mohou sloužit kromě vodíku (případ koroze s vodíkovou depolarizací) a kyslíku (případ koroze s kyslíkovou depolarizací) také kovové ionty ušlechtilých kovů, které se při depolarizaci redukují až na kovovou formu. Odstranění elektronů touto depolarizací samo o sobě nestačí k dalšímu průběhu korozní reakce. Musí docházet k trvalému přísunu reagujících látek ke kovu a odstraňování zplodin katodové a anodové reakce [2].

Vodíková depolarizace probíhá podle rovnic (4) a (5). První rovnice se uplatňuje v kyselém prostředí, a druhá se uplatňuje v neutrálním a zásaditém prostředí. [4].



Kyslíková depolarizace je nejběžnější depolarizační reakce probíhající v elektrolytech, které se nachází v kontaktu s atmosférou. V neutrálním prostředí probíhá podle rovnice (6), a rovnice (7) je pro případ depolarizace v kyselém prostředí. Nejčastěji se korozní systém skládá z neutrálního roztoku a železa. Kyslíková depolarizace tak pomáhá přeměně největších korozních objemů materiálu na korozní produkty [4]:



### 4.2.1 Pasivace

V určitých případech se při korozním ději vytvoří na povrchu kovu ochranná vrstva, která zapříčiňuje pasivaci kovu. Je to děj, při kterém dochází ke značnému zpomalení anodového děje. Z hlediska korozní ochrany se jedná o jev velmi vítaný, při kterém dochází ke zvýšení korozní odolnosti materiálu. Tato tenká oxidická vrstva je na povrchu neustále rozpouštěna, a tím je stále obnovován její funkční charakter. Těchto vlastností se využívá u technicky významných korozivzdorných ocelí a slitin, kde se používají přísady Cr, Ni, Mo, Al, Cu a další, které jsou schopny jednoduchého převedení ze stavu aktivního do stavu pasivního. [2; 3].

## 4.2.2 Pourbaixovy diagramy

Pourbaixovy diagramy byly odvozeny teoreticky podle tabelovaných termodynamických údajů, za předpokladu chemických rovnováh mezi všemi složkami systému, při uvažování Nernstovy rovnice a Gibbsova fázového pravidla. Lze z nich zjistit informace o reakcích a zplodinách, které jsou obsaženy v čisté vodě po dosažení termodynamické rovnováhy. Pourbaixův diagram má tři základní části: oblast imunity, oblast koroze a pasivní oblast [8; 4].

Oblast imunity je místo, ve kterém je samotný kov stabilní složkou odolnou proti napadení v podmínkách, pro které je diagram sestaven. Oblast koroze je místo, ve kterém jsou splněny termodynamické předpoklady pro korozi, stabilní složkou jsou ionty. V pasivní oblasti je termodynamicky stabilní pasivační vrstva, která chrání kov před korozí [8].

Pourbaixův diagram vyjadřuje závislost elektrodového potenciálu na pH. Elektrodový potenciál má velký význam pro průběh elektrodové reakce. Je-li potenciál elektrody  $E$  roven rovnovážnému elektrodovému potenciálu  $E_r$ , je reakce v dynamické rovnováze a rovnice běží stejně rychle oběma směry. Pokud je potenciál rozdílný, reakce bude probíhat buď ve směru oxidace ( $\eta > 0$ ) nebo redukce ( $\eta < 0$ ). Hnací silou reakce je přepětí  $\eta$  vyjádřeno rovnicí 8, které je úměrné změně Gibbsovy volné entalpie, což popisuje rovnice 9. Kde  $F$  značí Faradayovu konstantu a  $n$  počet přenesených elektronů [8].

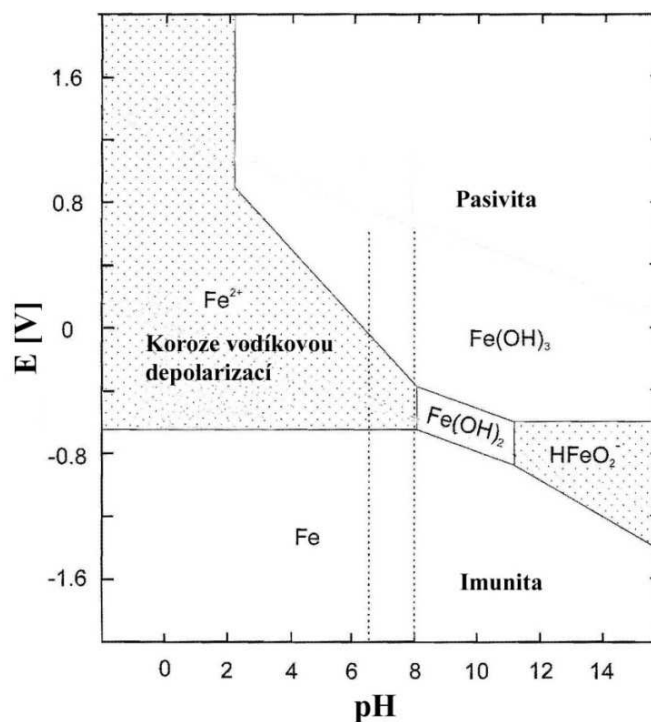
$$E_r - E = \eta \neq 0 \quad (8)$$

$$\Delta G = nF(E - E_r) = nF\eta \quad (9)$$

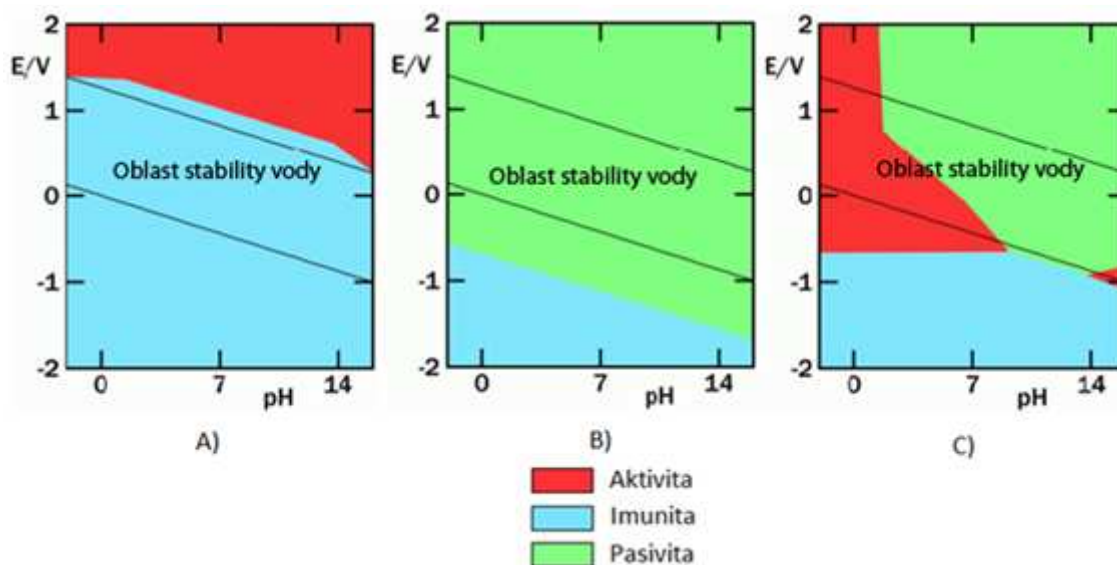
Diagram na obr. 3.2 ukazuje, že koroze železa je možná ve velkém spektru pH. Při zvýšených hodnotách elektrodového potenciálu se vytváří pasivační vrstva  $\text{Fe(OH)}_2$ , případně  $\text{Fe(OH)}_3$  [8].

Obrázek 3.4 ukazuje jednotlivé oblasti pro vybrané kovy. Podle diagramu lze porovnávat korozní odolnost jednotlivých kovů. Můžeme vidět, že velká korozní odolnost zlata a tantalu je zapříčiněna zcela odlišným mechanismem. U zlata je oblast stability vody překryta imunitou, u tantalu je korozní odolnost dosažena jednoduchou tvorbou pasivní vrstvy.

V diagramech je pomocí čar vyznačena oblast stability vody. Nad touto oblastí je termodynamicky stabilní plynný kyslík (voda se rozkládá za vývoje kyslíku), pod touto oblastí plynný vodík (voda se rozkládá za vývoje vodíku) [4].



Obr. 3.2 Pourbaixův diagram pro železo [8]

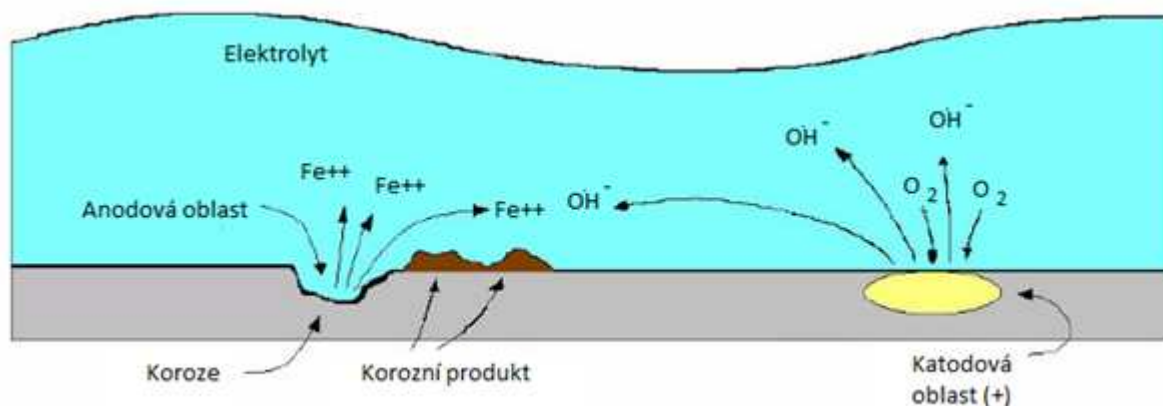


Obr. 3.4 Pourbaixovy diagramy pro a) zlato, b) tantál, c) železo [4]

#### 4.2.3 Heterogenita v korozním systému

Elektrochemická koroze může probíhat pouze za podmínky přítomnosti elektrochemického článku. Tento článek se dá popsat jako reakce mezi dvěma elektrodami. Ve skutečnosti to je však soustava řady anodových a katodových míst a celkový systém je v realitě o dost složitější [1; 4].





Obr. 3.4 Zjednodušené schéma elektrochemického korozního procesu [9]

Heterogenity bývají obsaženy již ve struktuře materiálu. Můžou to být heterogenity strukturní různé chemické složení fáze, precipitáty, vměstky, poruchy mřížky, trhliny a další. Tyto vlivy vedou k činnosti tzv. mikročlánků, které způsobují většinou plošnou korozi [4].

Kromě činnosti mikročlánku, vznikají v materiálu také makročlánky, hlavním rozdílem od mikročlánku je velká vzdálenost mezi anodickými a katodickými místy. Jejich činností dochází k velkému ovlivnění potenciálu kovu.

Makročlánky ve většině případů způsobují nerovnoměrnou korozi. Dělí se na články galvanické a články koncentrační. Předpokladem pro vznik galvanického článku jsou aspoň dva různé elektricky vodivé materiály v elektrolytu. Koncentrační článek pak bývá zpravidla vytvořen různým odvdzdušením. Funkce článku je umožněna rozdílnou dostupností kyslíku na povrchu kovu v neutrálním vodném prostředí [4].

Na obrázku 3.4 můžeme vidět, že katodová a anodová reakce tvoří dohromady korozní proces. V anodové oblasti se rozpouští kov, a přitom vytváří ionty železa  $\text{Fe}^{++}$ , tyto ionty jsou vypuštěny do elektrolytu. Mezitím jsou v katodové oblasti vlivem kyslíku vytvořeny ionty  $\text{OH}^-$  a společně s ionty  $\text{Fe}^+$  tvoří korozní produkt  $\text{FeOH}$  [9].

#### 4.2.4 Atmosférická koroze

Atmosférická koroze je jeden z nejvíce rozšířených druhů koroze. Je jím způsobeno až 80% veškerých korozních ztrát. To je dáno tím, že vlivu atmosféry je vystavena převážná většina všech stavebních konstrukcí [4].

Elektrochemický charakter atmosférické koroze byl prokázán vědci Vernonem, Schikorem a Akimovem. Ti dokázali, že technicky významné atmosférické koroze, bude docíleno pouze za předpokladu dostatečné vlhkosti atmosféry, ve které na povrchu kovu různými mechanismy vzniká vrstva elektrolytu. Jejíž neustálý styk se vzdušným kyslíkem vytváří ideální prostředí, pro katodické děje, které probíhají kyslíkovou depolarizací [1].

Atmosférická koroze závisí na všech biologických činitelích, jako jsou znečištění atmosféry, teplota, množství srážek, sluneční záření. Hlavním faktorem je však vlhkost, která pokud překoná kritickou hranici 60-80%, tak vznikají ideální podmínky pro vznik atmosférické koroze. V takovém případě se na povrchu kovu vytvoří dostatečná vrstva elektrolytu o tloušťce až 10 monovrstev (až 150 nm) [4].

#### 4.2.5 Koroze ve vodách

Korozní chování kovů ve vodách záleží hlavně na chemickém složení vody. Voda ve smyslu korozního prostředí obsahuje různé chemické příměsi, které se do vody dostávají jejím neustálým biologickým koloběhem. To jsou např. rozpuštěný kyslík, ionty  $\text{HCO}_3^-$ , rozpuštěný oxid uhličitý, vápník a jiné anionty a kationty. Tyto prvky obsažené ve vodě v různé míře zvyšují její korozní agresivitu. Čistá voda bez příměsí má jen malou korozní účinnost [4].

Voda za normálních podmínek obsahuje rozpuštěné soli, a to chloridy, sírany, dusičnany. Největší korozní účinek je spojen s chloridy, které urychlují vznik rovnoměrné koroze, a zapříčiňují vznik bodové a štěrbinové koroze, při zvýšených teplotách i korozní praskání [4].

Nejagresivněji působící vodou z hlediska korozního poškození je mořská voda, která se skoro z 4% skládá z roztoků solí, a má dobrou vodivost. Největšího podílu v této vodě dosahují již zmiňované chloridy [4].

Mořská voda má tedy ideální podmínky pro průběh koroze, a průmyslová odvětví zabývající se stavbou lodí a vodních staveb musí vynakládat velké úsilí na jejich potlačení. I zde se jako hlavní konstrukční materiál používá uhlíková ocel, která se musí pro tyto podmínky chránit ochrannými nátěry nebo katodickou ochranou [4].

#### 4.2.6 Půdní koroze

Protože půda je tvořena tuhou, kapalnou i plynou fází. Korozní procesy v ní patří k nejsložitějším korozním systémům. Proces koroze v půdě ovlivňují všechny základní faktory, jako jsou struktura půdy, chemické složení, pH, vlhkost. Kromě toho půdní korozi ovlivňuje i elektrická vodivost, teplota a mikrobiální aktivita [1].

Největší vliv na půdní korozi má její kapalná fáze, která společně s plyným prostředím vytváří v půdě elektrolyt, a tím i podmínky pro uskutečnění koroze. Plyná fáze zde působí jako depolarizátor [1].

#### 4.2.7 Koroze ve vodných roztocích kyselin zásad a solí

##### Roztoky kyselin

Kyseliny jsou typické velmi nízkou hodnotou pH, proto je u většiny technicky používaných kovů při jejich korozi hlavní depolarizační reakcí vylučování vodíku. Pokud je však v prostředí přítomen kyslík, tak dochází k depolarizaci kyslíkem.

Agresivita jednotlivých kyselin se odvíjí od typu aniontu v nich obsažených. Především záleží na přítomnosti látek působících jako oxidační činidla a látek působících rozrušování pasivních vrstev [4].

V praxi se nejběžněji používá kyselina sírová. Při korozním procesu vzniká síranový aniont, který se pozitivně uplatňuje u uhlíkových a korozivzdorných ocelí, kde v oblastech s vysokou koncentrací kyseliny sírové vytváří nerozpustnou ochrannou vrstvu síranu železnatého [4].

##### Roztoky solí

Po disociaci solí se mohou jak kationty, tak anionty účastnit elektrochemických dějů souvisejících s korozi [4].

Největší korozní agresivitu a problémy ze všech aniontů způsobují již zmiňované chloridy, zvýšenou odolnost k chloridům mají pouze titan a nikl. V případech, kdy je roztok neutrální a neoxidující, je možno použít i měď [4].

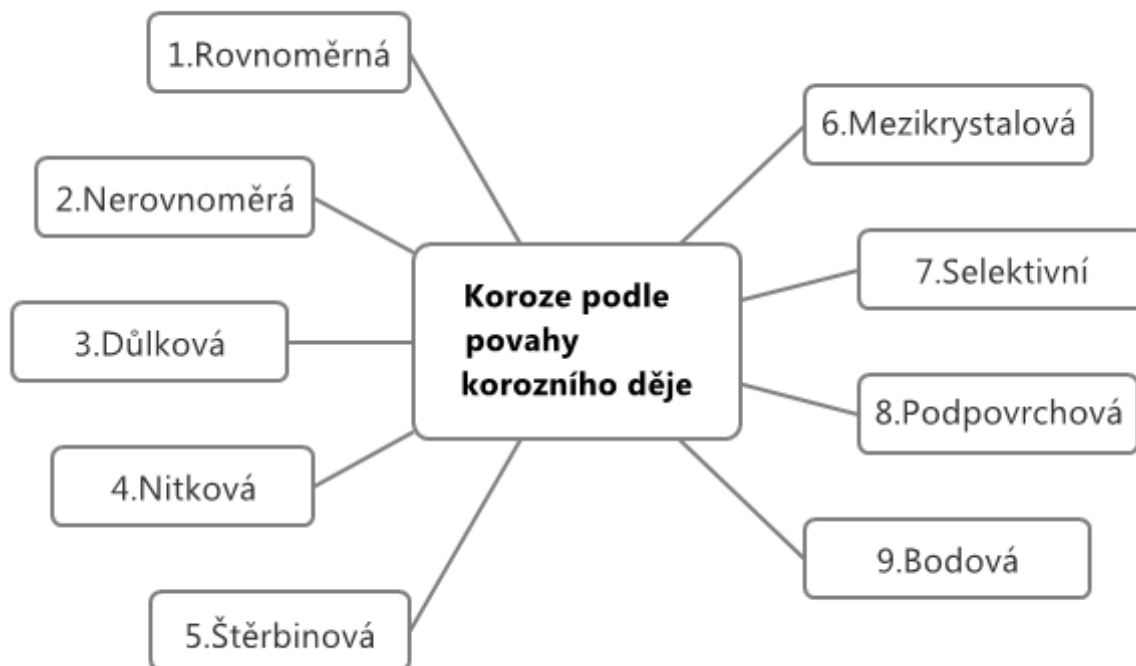
### **.Zásady**

V praxi nejpoužívanější zásaditá prostředí jsou roztoky hydroxidu sodného, draselného a vodné roztoky amoniaku. Pro tato prostředí jsou nejvhodnější volbou uhlíkové oceli, které v tomto prostředí podléhají samovolné pasivaci. Vyšší koncentrace mohou zapříčinit korozní praskání [4].

## 5 DĚLENÍ PODLE POVAHY NAPADENÍ (VZHLEDU)

Často se setkáváme se situací, kdy je potřeba slovy popsat různé druhy koroze, abychom osobě přiblížili rozsah či druh poškození. Tyto názvy, které používáme, jsou normovány, a osoby korozně vzdělané ví, co si pod nimi představit [5].

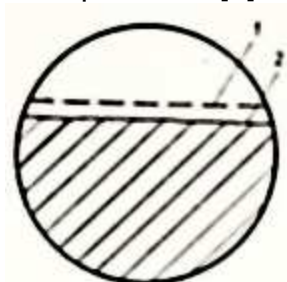
Existují různé formy koroze. Koroze může napadat jak celý povrch, tak pouze jeho určité části. Jedno z možných rozdělení koroze podle vzhledu můžeme vidět na obrázku 4.1 [1].



Obr. 4.1 Druhy koroze

### 5.1 Rovnoměrná koroze

Při styku kovu s korozním prostředím dochází k tomu, že se nejprve na zvláště aktivních místech začne projevovat korozní děj. Při velké vzájemné reaktivitě těchto složek dojde k tomu, že se počet těchto míst zvětšuje, až postupně pokryje celý povrch, který je rovnoměrně napadán. Probíhá na celém povrchu skoro stejnou rychlostí, a jejím projevem je ztráta hmotnosti korodujícího kovu. Na obrázku 4.2 je označen povrch před korozí a povrch po korozi [1].



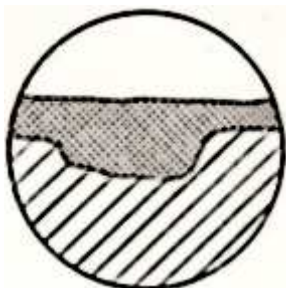
Obr. 4.2 Rovnoměrná koroze [1]

## 5.2 Nerovnoměrné a skvrnité napadání

Toto napadání je zapříčiněno rozdílnými vlastnostmi kovů, složením prostředí, složením korozních zplodin, různou rychlostí přenosu prostředí a zplodin v různých místech [1].

Dochází-li ke vzniku mělkých skvrn nezasahujících do velké hloubky kovu, pak tento jev bývá označován jako skvrnité napadání. Vzájemná reaktivita obou složek korozního systému je v tomto případě menší, je tedy i menší počet aktivních míst, a tím pádem nemůže vzniknout koroze rovnoměrná [1].

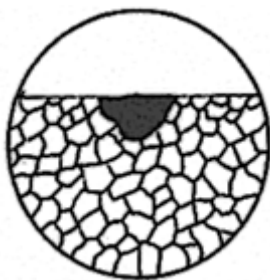
Nerovnoměrná koroze má stejné tvary jako rovnoměrná koroze, hlavním rozdílem je, že probíhá v různých místech a různou rychlostí, což je zřejmé z obr. 4.3 [6].



Obr. 4.3 Nerovnoměrná koroze [1]

## 5.3 Důlková koroze

Významná jevová forma, která vzniká vlivem lokálního zvýšení aktivity povrchu za tvoření korozních epicenter. Napadána je pouze malá část povrchu a hloubka i šířka korozního napadení je přibližně stejná [3].



Obr. 4.4 Důlková koroze [6]

## 5.4 Bodová koroze (pitting)

Má podobný proces vzniku jako důlková koroze. Významnou odlišností je, že hloubka tohoto napadení je podstatně větší než šířka. U bodové koroze se uvádí tzv. činitel bodové koroze, který je vyjádřený jako poměr hloubky nejhlubšího bodu k průměrnému zeslabení. Jelikož bodová koroze narušuje materiál do větší hloubky, je formou nebezpečnější [3].



Obr. 4.5 Bodová koroze [6]

## 5.5 Štěrbínová koroze

Je to zvláštní druh důlkové nebo bodové koroze. Probíhá většinou v kapilárách, tedy v prostorech s úzkými mezerami mezi kovovým povrchem. Elektrolyt uvnitř štěrbiny je spojen s elektrolytem vně, avšak rozměry štěrbiny omezují jeho difuzi, a vznikají zde podmínky pro korozi. Štěrbínová koroze vzniká zpravidla nevhodným konstrukčním řešením šroubových, svarových, nýtových a dalších spojů [4].

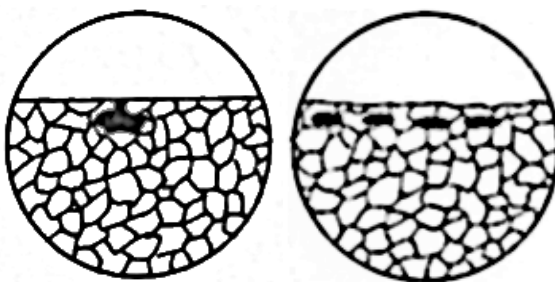
## 5.6 Nitková koroze

Nitková koroze je druh napadení, které vzniká pod vrstvou organických povlaků. Má tvar nitek, které se šíří po povrchu. Její příčinou je proniknutí korozního prostředí ke kovu pórem v povlaku [6].

## 5.7 Podpovrchová koroze

Hlavním znakem tohoto napadení je, že i velmi rozsáhlá prostorová napadení zaujímají na povrchu vzorku jen malou plochu. V některých případech je veškerá koroze skryta bez přímého spojení s povrchem.

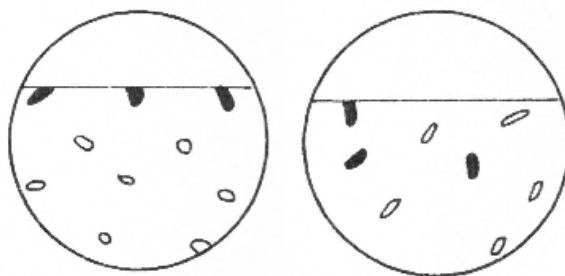
Korozní napadení začíná na povrchu v místě nejmenší korozní odolnosti (vměstek, staženina), až poté se vytváří pod povrchem trhlina nebo dutina [6].



Obr. 4.7 Podpovrchová koroze [6]

## 5.8 Selektivní koroze

Selektivní koroze je druh koroze, při kterém dochází ve vícefázových slitinách ke korozi pouze jedné fáze. Z metalografického hlediska určujeme, zda koroduje fáze celá, nebo pouze její část (např. cementit) [6].



Obr. 4.8 Selektivní koroze [6]

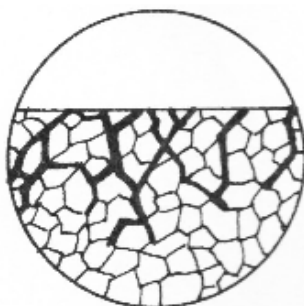
## 5.9 Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze je nejvýraznějším příkladem vlivu strukturních změn kovu na jeho korozní odolnost. Její příčinou je strukturní a chemická heterogenita kovu na hranicích zrna, kdy hranice zrna korodují podstatně rychleji než samotné zrno. Materiál korodující mezikrystalově ztrácí mechanické vlastnosti, aniž by došlo k pozorovatelné vzhledové změně. Což je dáno tím, že v určitých podmínkách korodují přednostně úzké pásy všech, anebo jen některých hranic zrn, a tím ztrácejí soudržnost [4].

Mezikrystalová koroze se projevuje nejčastěji u korozivzdorných ocelí po tepelném zpracování. Její příčiny můžou být různé [1].

Odvíjejí se od charakteru korozních prostředí a jednotlivých slitin, přesto se dají shrnout do několika základních bodů:

- precipitát vzniklý na hranici zrn vytváří podél této hranice pásmo tuhého roztoku, které je oproti původnímu tuhému roztoku chudší o složku způsobující korozní odolnost (teorie ochuzení),
- vytvářející precipitát má v sobě velké pnutí, které přenáší do okolního prostředí (teorie pnutí),
- fáze vyloučená na hranicích zrn má menší nebo vyšší korozní odolnost než samotné zrno,
- stavba krystalové mřížky hranice zrna se liší od vnitřní stavby zrna v závislosti na krystalografické orientaci stýkajících se zrn [4].



Obr. 4.9 Mezikrystalová koroze [6]

## 6 KOROZNÍ ZKOUŠKY

V dnešní době existuje široké spektrum korozních zkoušek, což se odvíjí od velkého počtu existujících materiálů. Nejlepší výsledky o korozním chování materiálu podávají zkoušky dlouhodobé, které jsou prováděny za provozních podmínek. Nedostatek času v mnoha případech vede k tomu, že je nutné korozní zkoušky simulovat. To provádíme zpravidla upravením zásadních vlivů, kdy jejich účinek zesilujeme. Korozních zkoušek se využívá hlavně pro hodnocení jakosti ochranných povlaků a nátěrů [3].



Obr. 5.1 Rozdělení základních druhů zkoušek

### 6.1 Expoziční zkoušky

Expoziční zkouška je založena na přímém vystavení výrobku koroznímu prostředí. Expoziční zkoušky jsou obvykle prováděny pomocí modelových řešení a simulací vlivů, které mají na korozní proces největší vliv. Pro urychlení zkoušek se často zvyšuje koncentrace korozního prostředí nebo teplota. Pokud známe rychlost koroze, lze délku testu odhadnout na základě rovnice, kde  $\tau$  je doba testu a  $v$  je korozní rychlost v mm/rok [8].

$$\tau = \frac{5}{v} \quad (10)$$

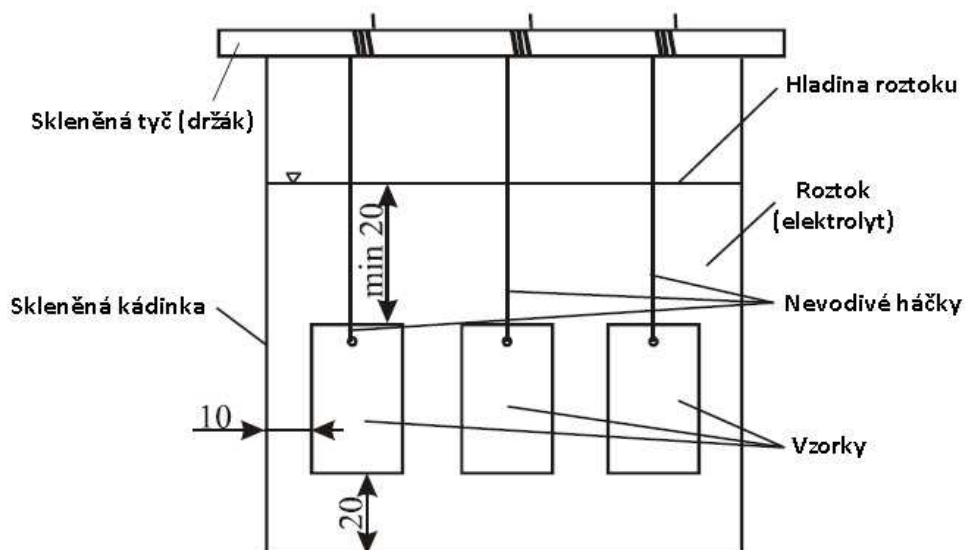
#### 6.1.1 Dlouhodobá atmosférická zkouška

Doba expozice je od 6 měsíců do 3 let, zkouška se snaží co nejpřesněji napodobit podmínky, ve kterých bude materiál používán v praxi. Kromě atmosférického prostředí lze využít i vodu, roztoky kyselin, alkálií a solí [8].



### 6.1.2 Zkouška úplným ponorem

Jedná se o nejjednodušší expoziční metodu. Přesně definovaný vzorek s exponovanou plochou je ponořen do zkušebního prostředí. V průběhu testu jsou vzorky zavěšeny na nevodivých háčcích, aby nedošlo k ovlivnění korozních procesů. Přesná vzdálenost vzorků od povrchu nádoby a další zásady jsou normovány [8].



Obr. 5.2 Schematické znázornění zkoušky úplným ponorem[8]

### 6.1.3 Zkouška v korozní komoře

Tato zkouška probíhá většinou v prostředí solné mlhy chloridu sodného a měďnatého. Pro zkoušku jsou navrženy speciální korozní komory, které musejí zajistit podmínky homogenity a rovnoměrného rozložení solné mlhy. Všechny požadavky na umístění vzorku, použité korozní prostředí jsou normovány [8].

### 6.1.4 Zkouška v kondenzační komoře

Tato zkouška se používá hlavně pro zjištění odolnosti proti atmosférické korozi. Vzorek je vystaven kondenzaci vodních par za zvýšené teploty  $35 \pm 2$  °C nebo i znečištění zkušebního prostředí oxidem siřičitým, které modeluje průmyslovou atmosféru. Doba trvání zkoušky je v řádech dnů [8; 3].

## 6.2 Elektrochemické metody

Metody využívající závislosti korozního potenciálu a proudu procházejícího přes kovový povrch a jejich časové změny. Měnicí potenciál při průchodu proudu umožňuje určit korozní rychlost. Tento potenciál se měří pomocí tříelektrodového zapojení potenciostatu [4].

### **6.2.1 Potenciodynamická zkouška**

Základem této metody je měření potenciálu testovaného vzorku vůči referenční elektrodě. Potenciál je postupně měněn, vzorek se chová jako anoda i jako katoda. Používá se především na vzorcích bez povrchové úpravy v dobře vodivých elektrolytech, aby byla zabezpečena dostatečná vodivost a nízký polarizační odpor [8].

### **6.2.2 Potenciostatická zkouška**

Základem zkoušky je měření proudové hustoty vůči referenční elektrodě, přičemž elektrodový potenciál je udržován na konstantní hodnotě [8].

### **6.2.3 Galvanostatická zkouška**

Galvanostatická zkouška využívá měření potenciálu zkoušeného vzorku vůči referenční elektrodě za konstantní proudové hustoty, která vzorek katodicky nebo anodicky polarizuje. Potenciál se po určité době ustálí, a tato hodnota určuje velikost polarizace [8].

### **6.2.4 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)**

Lze použít i v případech, kdy měření probíhá na vzorcích s nevodivým nátěrem nebo povrchem. Využívá budícího střídavého signálu, který v obvodu způsobuje frekvenční závislost. Měřena je poté impedance, což je velikost potenciálu, proudové hustoty a jejich fázový posuv. Výsledkem měření je logaritmická frekvenční charakteristika [4; 8].

### **6.2.5 Metoda polarizačního odporu**

Měření polarizačního odporu je metoda nedestruktivního zkoušení a trvá pouze několik minut, a proto se v praxi velmi často využívá. Čidlo bývá obvykle zhotoveno ze dvou nebo tří elektrod z materiálu stejného jako je zkoušené zařízení. Kontrolní vzorek je jednou z elektrod, a je polarizován skokovou změnou proudu a sleduje se potenciálová nebo proudová změna [4].

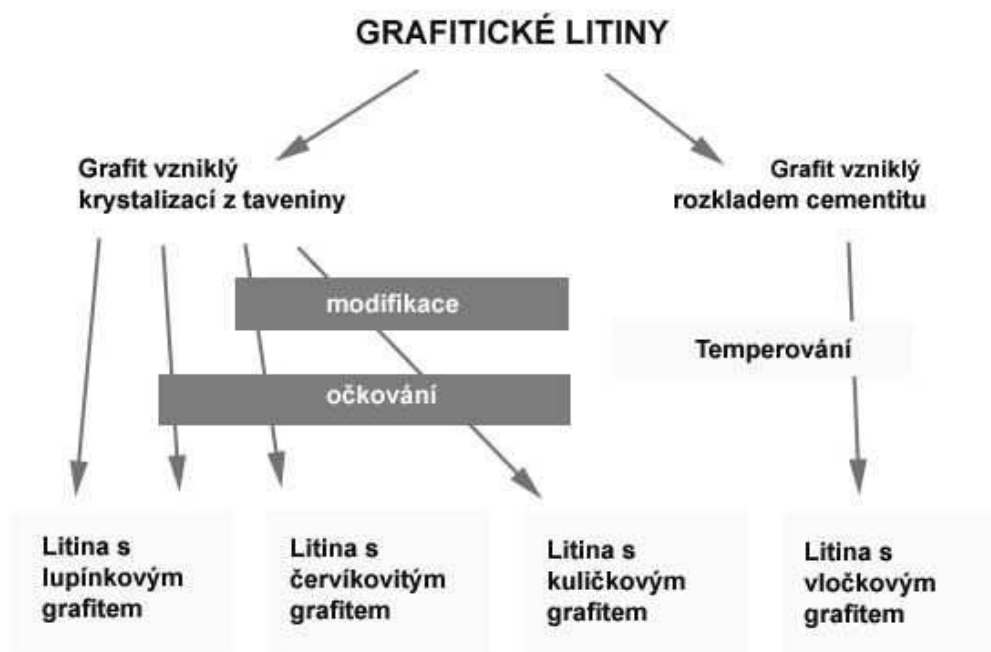
## 7 LITINY

Hlavními stavebními prvky v litinách jsou železo a uhlík. Obsah uhlíku je vyšší než 2%. Způsob vyloučení uhlíku má rozhodující vliv na vlastnosti slitin na bázi železa. Zde se uhlík vyskytuje ve formě cementitu nebo ve formě grafitu [10].

Základním kritériem pro rozdělení litin je jejich eutektická krystalizace. Litiny dělíme na bílé, grafitické a přechodové. V bílých litinách dochází k eutektické krystalizaci za podmínek metastabilní rovnováhy a produktem krystalizace je ledeburit [10].

V grafitických litinách probíhá krystalizace v podmínkách stabilní rovnováhy a produktem je grafit. Přechodová litina obsahuje ve struktuře jak grafit tak ledeburit [10; 11].

### 7.1 Grafitické litiny



Obr. 17. Rozdělení grafitických litin

Tvar a rozložení grafitu v matrici je nejdůležitější faktor ovlivňující mechanické vlastnosti grafitických litin.

Litina s lupínkovým grafitem má ve struktuře kromě grafitu i kovovou matrici, v našem případě se jednalo o matrici feritickou. Tato litina má velmi špatné plastické vlastnosti. Tažnost menší než 1% je způsobena koncentrací napětí na ostrých hranách lupínků. Maximální pevnost je okolo 400 MPa. Naproti tomu mají lupínky grafitu pozitivní vliv na schopnost útlumu, pevnost v tlaku a zabíhavost. Mechanické vlastnosti se často zlepšují pomocí očkování. Podstatou očkování je zvýšení počtu krystalizačních zárodků grafitu. Dojde ke zjemnění struktury [10; 11].

## 8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální materiál pro korozní zkoušku byl získán rozřezáním sklářské formy, kterou vidíme na obrázku 7.1.



Obr.7.1 Sklářská forma před rozřezáním na vzorky



Obr. 7.2 Detail poškozeného povrchu sklářské formy

Na obrázku 7.2 vidíme povrch formy po odstranění korozních produktů ještě ve skladu forem. Jeho zabarvení je způsobeno konzervačním olejem, který byl následně použit.

### 8.1 Průběh přípravy vzorků pro korozní zkoušku

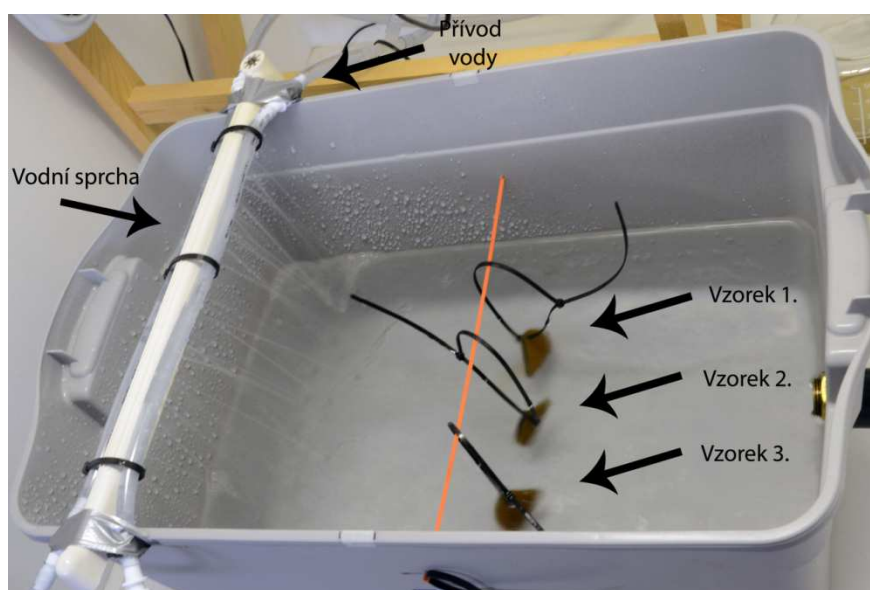
Vzorky byly řezány použitím metalografické pily, dále byly při řezání chlazeny vodou, aby nedošlo k tepelnému ovlivnění vzorku. Poté, co byl získán požadovaný

tvár vzorku, v mém případě to byl čtvrtkruh, se přešlo na broušení. Z důvodu nestandardní velikosti a tvaru vzorků muselo být broušení prováděno ručně na metalografické brusce a leštičce Leco GPX300 a na brusných papírech se zrnitostí od 120, 220, 320, 800, 1000 a 2400 za stálého chlazení vodou. Následně byly vzorky ručně leštěny za pomoci diamantové pasty o zrnitosti 7  $\mu\text{m}$ . Povrch lešticího kotouče byl smáčen lihem. Touto přípravou jsme získali vzorky, které měly povrch připravený na korozní zkoušku.

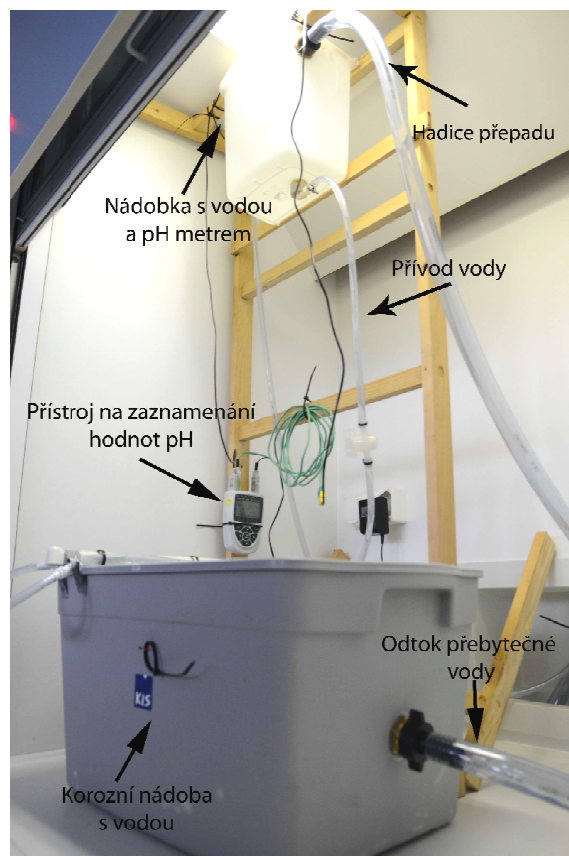
## 8.2 Zkouška v korozní lázni

Korozní zkouška probíhala v lázni, do které byla rovnoměrně dodávána voda z horního zásobníku. Aby se docílilo konstantního tlaku v tryskách, musela být v zásobníku vody udržována konstantní hladina pomocí přepadové hadice.

V zásobníku vody byla umístěna pH sonda a teplotní sonda, které v průběhu zkoušky snímaly pH a teplotu použité vody. Voda procházela přes PVC hadičky, které byly nad korozní nádobou děrovány. Tím došlo k vytvoření vodní sprchy nad hladinou, a do lázně se dostávala provzdušněná voda, která simulovala předpokládané naplynění korozního prostředí ve skladu poškozených forem. Vzorky byly zavěšeny na nevodivých umělohmotných páskách ve stejné výšce, a celým svým povrchem ponořeny pod hladinu vody.

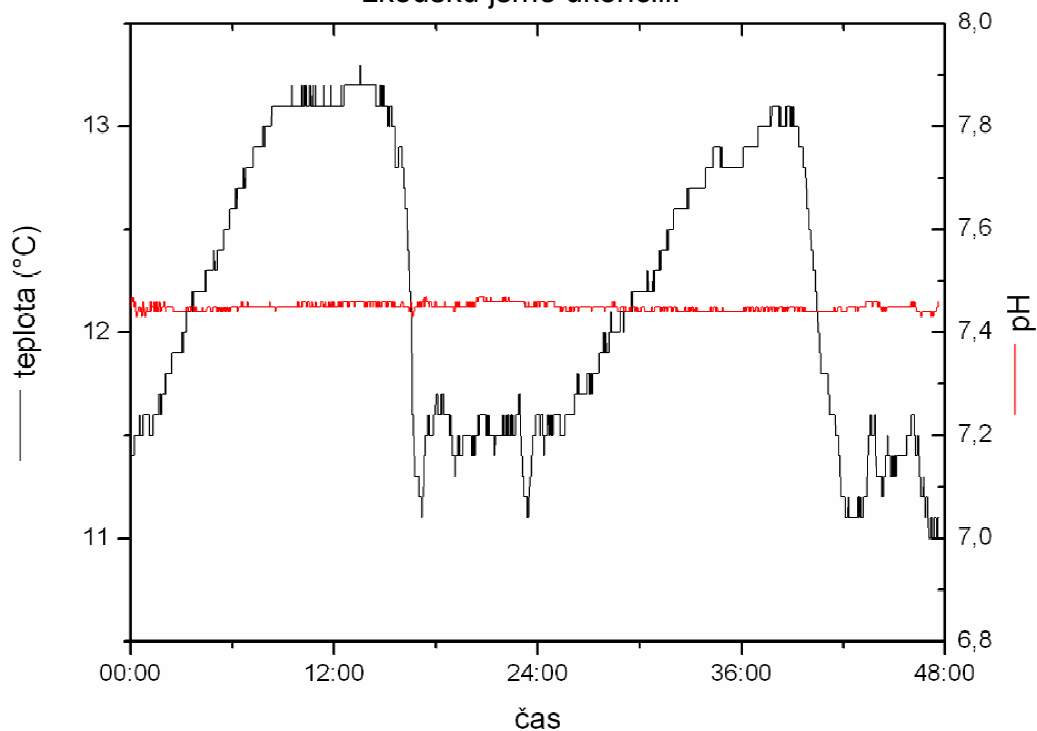


Obr.7.3 Umístění vzorků v korozní nádobě.



Obr. 7.4 Schéma korozní aparatury

Po uplynutí doby expozice, v našem případě 48 hodin, byly vzorky vyjmuty z korozní lázně a řádně označeny, vyfoceny a dále zpracovány. Tím jsme získali potřebná data pH a teploty (obr 7.5) vody při kteréž zkouška probíhala, a korozní zkoušku jsme ukončili.



Obr. 7.5. Průběh teploty a pH v průběhu korozní zkoušky



Z obrázku 7.5 lze vyčíst, že pH vody v průběhu korozní zkoušky bylo téměř konstantní. Teplota vody se měnila v cyklech přes den trochu vyšší a v noci nižší. To souvisí s množstvím odběru vody v budově a také s teplotou vzduchu v digestoři, která kolísala mezi 18-22 C°.

Ze zkorodovaných vzorků bylo potřeba udělat metalografické výbrusy. Postup probíhal následujícím způsobem: Nejprve jsme si na řezačce Struers – Discotom rozřezali vzorky na menší části. Na obrázku 7.6 máme vyznačena místa, kde byly vedeny řezy. Tím jsme získali 6 vzorků, v jednotlivých obrázcích označených jako A a B. Následovalo zalisování za tepla s použitím metalografického lisu LECO PR 4X do zalisovací hmoty Dentacryl a Multifast. Řezy byly orientovány tak, abychom na mikroskopu mohli pozorovat příčný průřez. Řezy z jednoho vzorku byly vždy zalisovány společně, kvůli snadnější identifikaci. Stejnými metodami jsme připravili srovnávací vzorky, jejichž povrch vystihoval rozsah korozního poškození vzniklého ve skladu.

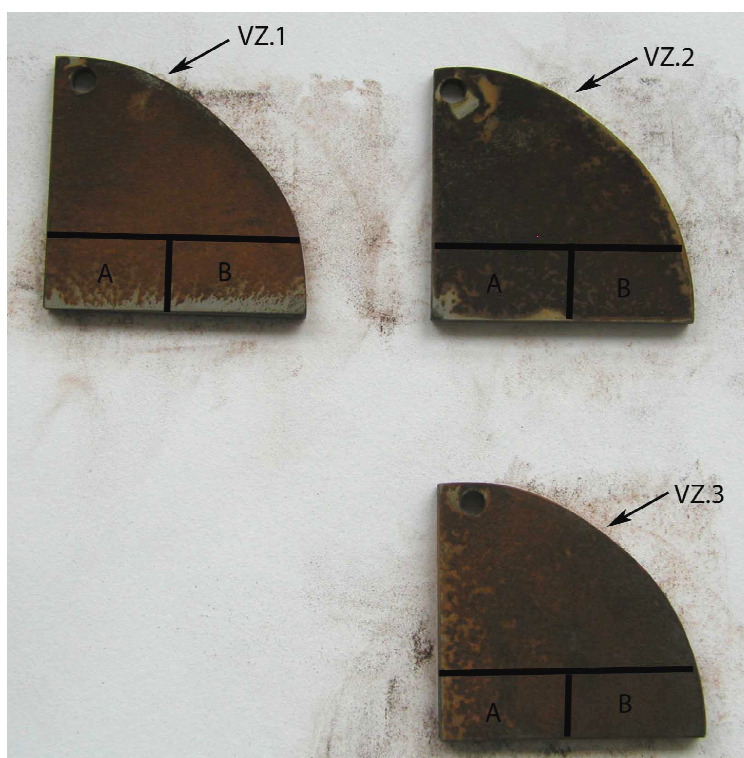
Poté bylo potřeba připravit metalografické výbrusy na měření hloubky korozního poškození. Brousilo se na brusných papírech z hrubostí:

- 120, 220, 320 doba broušení 3 minuty,
- 800 doba broušení 5 minut,
- 1000 a 2400 doba broušení 2 x 5 minut.

K leštění vzorku jsme použili:

- 3  $\mu\text{m}$  diamantovou pastu po dobu 2 x 12 minut,
- 0,7  $\mu\text{m}$  diamantovou pastu po dobu 12 minut.

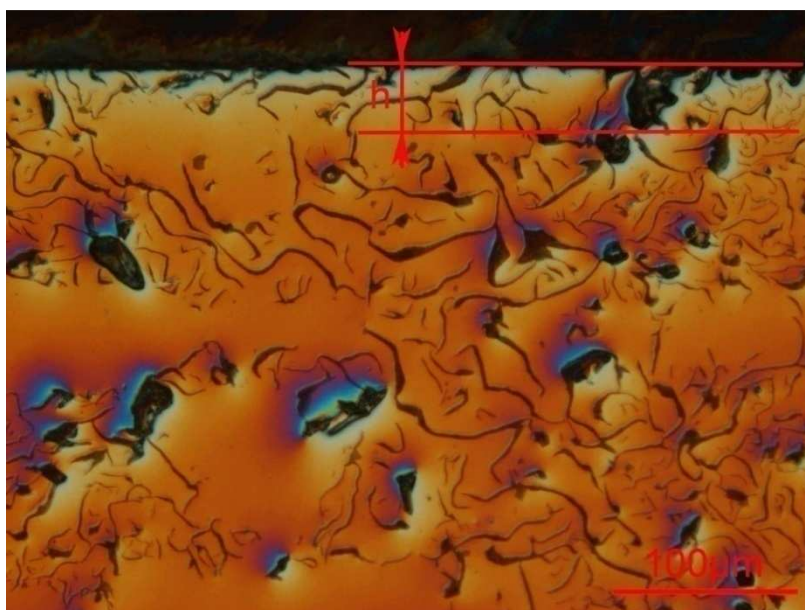
V průběhu broušení byl povrch chlazen vodou a při leštění smáčen lihem.



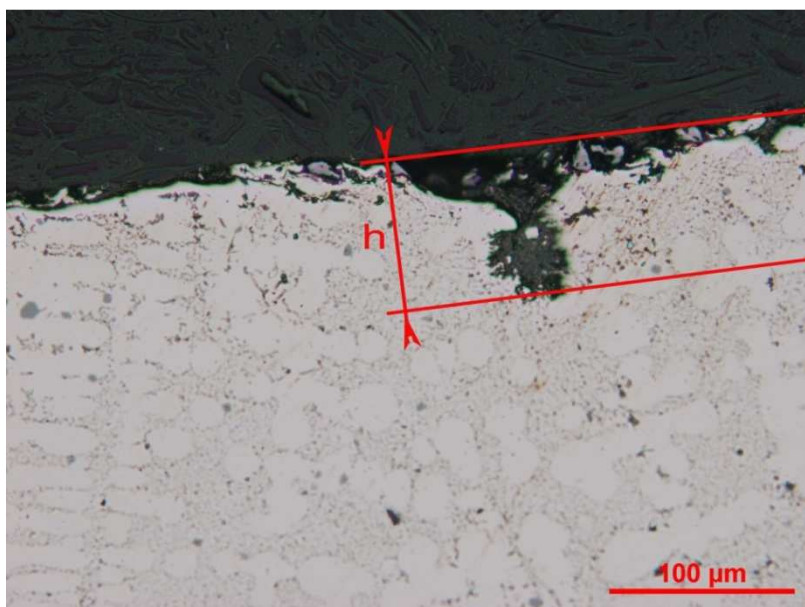
Obr. 7.6 Vzorky po korozní zkoušce s označenými řezy.

### 8.3 Hodnocení maximální hloubky korozního napadení

K hodnocení maximální hloubky korozního napadení byl použit světelný mikroskop Olympus GX51 s kamerou firmy Nikon DS Fi-1. Postupně se procházely připravené vzorky, zkoumalo se korozní napadení a pořizovaly fotky v sekvencích za sebou. Na každé fotce byla měřena maximální hloubka korozního poškození, jak je zřejmé z obrázku. Focení bylo prováděno při zvětšení 200x, při kterém byla šířka zorného pole rovna 437,6  $\mu\text{m}$ . Celkově jsme měli připravených 12 hran, které bylo potřeba zhodnotit. Tím byl získán soubor dat obsahující maximální hloubky korozního poškození v rámci jednotlivých zorných polí. To samé bylo provedeno na vzorcích srovnávacích. Princip měření je vidět na obrázcích 7.7 a 7.8.



Obr. 7.7 Fotka struktury vzorku po korozní zkoušce zvětšení 200 x



Obr.7.8 Fotka struktury srovnávacího vzorku zvětšení 200 x



## 8.4 Výsledky experimentu

Abychom mohli výsledky korozní zkoušky snáze porovnávat se vzorky korodovanými v reálných podmínkách, byla data podrobena statistickým testům. Testy byly provedeny statistickými nástroji v programu Origin Pro 8.

Předpokladem, který je třeba pro další porovnání ověřit, je takové rozdělení, měřených dat, které se výrazně neliší od Gaussova (normálního) rozdělení. Výsledkem testu normality u obou statistických souborů bylo, že na hladině významnosti 0,05 se data výrazně neliší od normálního rozdělení.

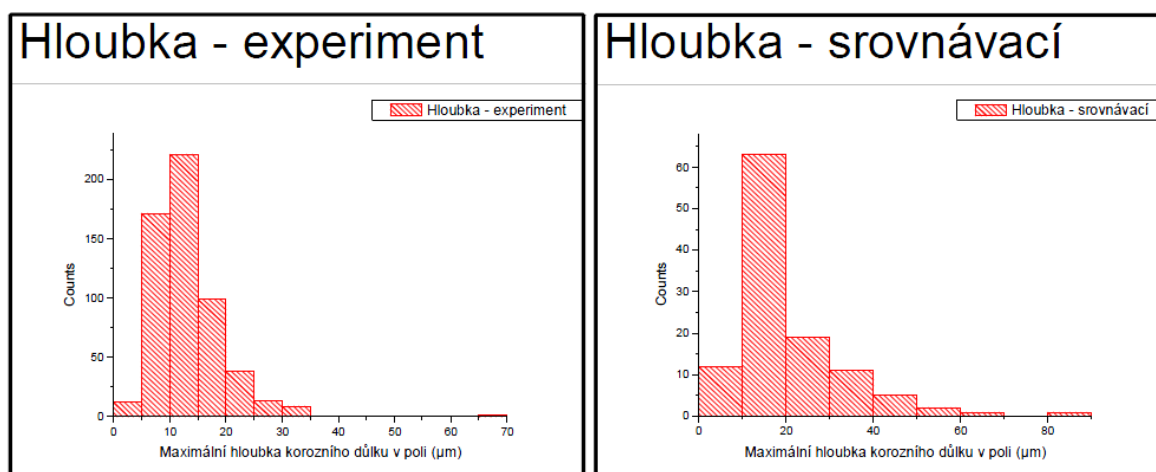
Pro oba statistické soubory byl dále proveden test oboustranné hypotézy o shodě rozptylů s výsledkem, že na hladině významnosti 0,05 jsou rozptyly obou souborů dat významně odlišné. Z tohoto důvodu nebylo možné provést běžnou analýzu variance (ANOVA), ale bylo nutné zvolit neparametrické porovnání.

Posledním testem, který byl proveden, byla analýza variance podle Kruskal-Wallise. Tento test slouží k ověření významnosti odchylek mediánu dvou statistických souborů. Jeho výsledkem bylo, že na hladině významnosti 0,05 se mediány naměřených souborů dat významně liší [12].

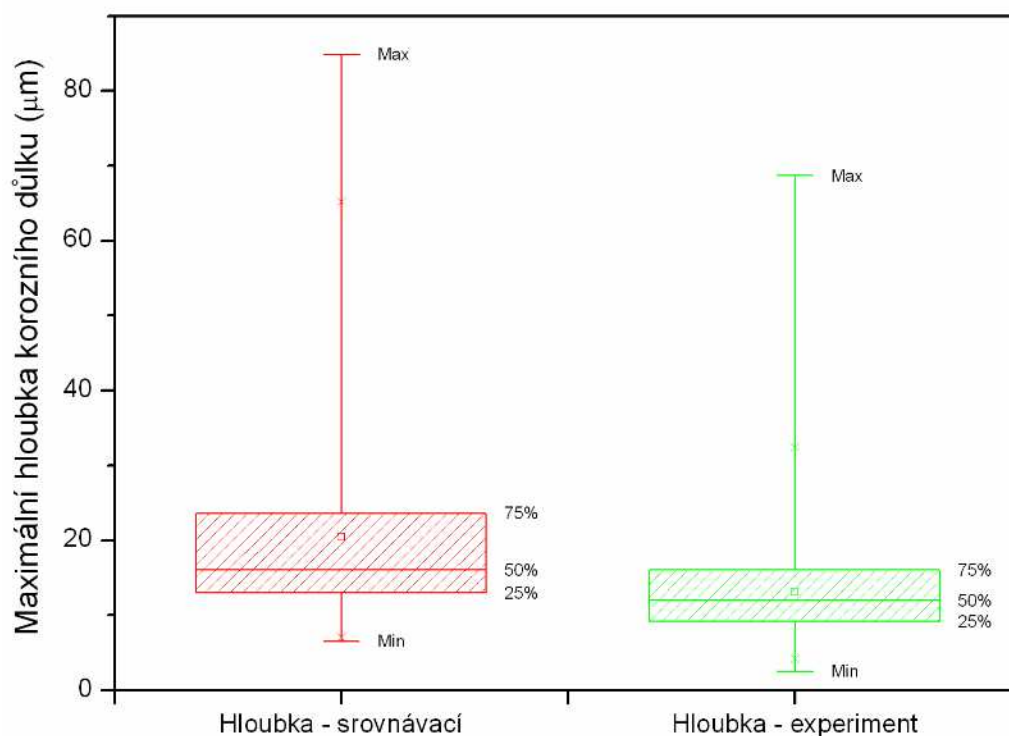
Celkové srovnání hloubky korozního poškození vzorků pomocí distribucí je zobrazeno na obrázku 7.9.

Na obrázku 7.10 můžeme pozorovat, že při experimentu se docílilo celkově menšího korozního poškození, a 99% hodnot je soustředěno do výrazně užší oblasti od 4  $\mu\text{m}$  do 32  $\mu\text{m}$ . U srovnávacího vzorku je oblast 99% hodnot rozložena od 7  $\mu\text{m}$  až do 66  $\mu\text{m}$ . Malý čtverec uprostřed boxplotu značí střední hodnotu hloubky pozorovaného poškození, 50 % kvantily jsou pak porovnávány mediány.

Medián souboru dat ze srovnávacích vzorků je roven 16,06  $\mu\text{m}$ , kdežto u vzorků experimentálních činí tato hodnota 11,99  $\mu\text{m}$ . Ze statistických testů vyplynulo, že rozdíl mezi oběma hodnotami není náhodný.



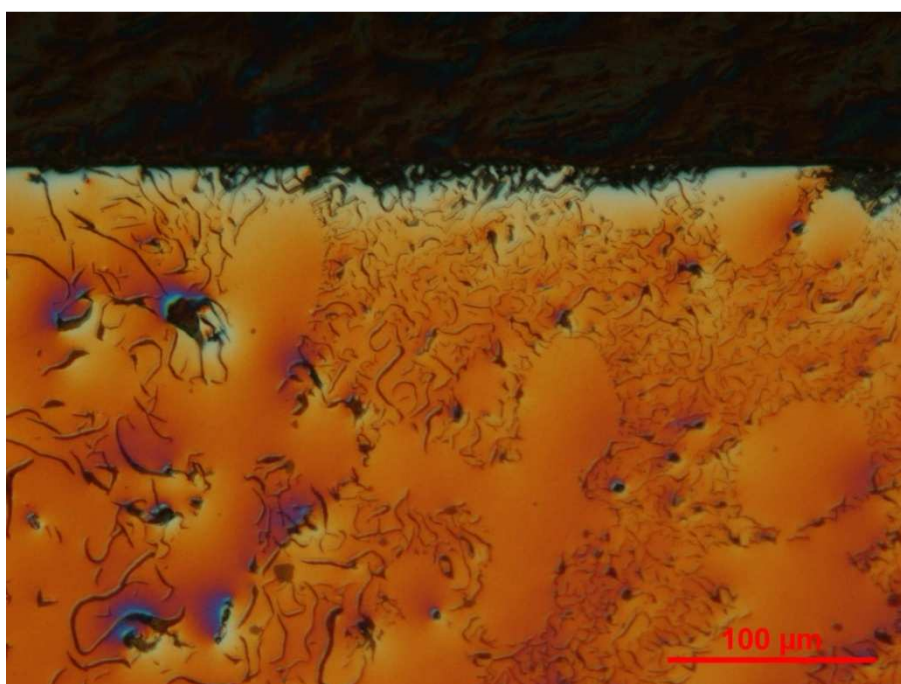
Obr. 7.9. Grafy rozdělení pro experimentální a srovnávací vzorky. Counts = počet.



Obr. 7.10 Diagram „boxplot“ pro srovnání původní a experimentálně naměřené hloubky korozního průniku.

## 9 ZÁVĚR A DISKUZE VÝSLEDKŮ

V obou případech se na povrchu vzorků vytvořila důlková koroze podél grafitických lupínků, což můžeme vidět na obrázku 7.11.



Obr. 7.11 Koroze experimentálního vzorku podél grafitických lupínků, zvětšení 200x

Výsledky porovnání ukázaly, že korozní napadení povrchu litinové formy nasimulované v průběhu experimentu bylo menší, než u originálního poškozeného povrchu formy. Tento rozdíl by tedy měl znamenat, že poškození formy ve skladu vznikalo déle, než 48 hodin. Při hodnocení tohoto závěru je však třeba vzít v úvahu některé podstatné vlivy, zvláště když uvážíme, že distribuce souborů naměřených hloubek korozního průniku se do značné míry překrývají. Tyto vlivy jsou:

- za předpokladu, že litinová forma je odlitek bez povrchové úpravy, je zřejmé, že podmínky pro průběh koroze na povrchu odlitku jsou výrazně lepší než pro průběh koroze na vzorku s vyleštěným povrchem. Na povrchu odlitku se mohou vyskytovat vady, jako jsou připečeniny zálupy nebo zbytky licí kůry. Všechny tyto vady zhoršují korozní odolnost materiálu,
- dalším vlivem mohla být různá rychlost chladnutí při odlévání formy, kdy při povrchu formy jsou grafitické částice vyloučeny ve formě velkého počtu jemných lupínků a v jádře, odkud pocházejí naše experimentální vzorky, jsou částice hrubší a je jich méně. Jelikož členitý povrch litinové formy má velký počet míst, kde se grafitový lupínek setkává s povrchem, má koroze více možnosti k iniciaci – je přítomno větší množství latentních korozních mikročlánků,
- nemáme žádné informace o konkrétním složení korozního prostředí, které způsobilo originální poškození. Nelze vyloučit, že jeho agresivita byla vyšší, než u vody použité v experimentu,
- nevíme, jak konkrétně v původním případě smáčelo korozní prostředí uskladněné formy.

Na základě provedené zkoušky nemůžeme jednoznačně potvrdit nebo vyvrátit hypotézu: zda je možné ve 2 dnech dosáhnout takového korozního poškození, které bylo pozorováno. Dosažené výsledky lze vykládat třemi způsoby:

- kvalita povrchu uskladněných forem byla výrazně horší, než u použitých experimentálních vzorků,
- nebo byly formy ve skladě smáčeny jiným způsobem, než trvalým kontaktem se stále se obnovujícím prostředím,
- nebo byla doba působení korozního prostředí v původním případě delší, než 48 hodin.

## 10 LITERÁRNÍ PRAMENY

- [1] HRSTKA, Jan a Bohumil MÍŠEK. *Koroze a povrchová úprava kovů*. Brno: Rektorát Vysokého učení technického, 1972, 208 s.
- [2] ČÍHAL, Vladimír. *Mezikrystalová koroze*. 2. přepracované a doplněné vyd. Praha: SNTL, 1978, 408 s.
- [3] HRUBÝ, Vojtěch a Jaromír TULKA. *Koroze a ochrana materiálů*; Učební text pro obor Materiálové a technologické inženýrství. Brno: Vojenská akademie, 1997, 140 s.
- [4] NOVÁK, Pavel. *Multimediální výukový projekt: Korozní inženýrství* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická [cit. 2012-03-16]. Dostupné z: [http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/koroze/uvo d.htm](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/uvo d.htm)
- [5] NOVÁK, Pavel. Druhy koroze kovů. *Koroze a ochrana materiálu* [online]. 2005, roč. 4, č. 49, s. 75-82 [cit. 2012-05-19]. Dostupné z: [http://www.vscht.cz/met/aki/kom\\_49/49\\_75\\_82.pdf](http://www.vscht.cz/met/aki/kom_49/49_75_82.pdf)
- [6] ČSN 03 8137: *Kovy, slitiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocování korozního napadení*. Praha: Český normalizační institut, 1990.
- [7] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-32.
- [8] PACAL, Bohumil. VUT FSI ÚMVI. *Korozní zkoušení kovových materiálů* [online]. Brno, 2010 [cit. 2012-05-19]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/oporakoroze4/index.html>
- [9] SPER Chemical corporation [online] 2009 [cit. 2012-05-19]. Corrosion inhibition. Dostupné z: [http://www.sperchemical.com/html/corrosion\\_inhibition.html](http://www.sperchemical.com/html/corrosion_inhibition.html)
- [10] PODRÁBSKÝ, T., POSPIŠILOVÁ, S. *Struktura a vlastnosti grafitických litin* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/savgl/index.php?chapter=0>
- [11] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, 185 s. ISBN 80-708-0600-1.
- [12] STATSOFT. *Electronic Statistics Textbook* [online]. Tulsa, 2012 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <http://www.statsoft.com/textbook/>

## 11 SEZNAM POUŽÍTÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<b>Zkratka</b>	<b>Význam</b>
ANOVA	Analýza rozptylu (Analysis of variance)
E	Elektrodový potenciál
$E_r$	Rovnovážný elektrodový potenciál
EPRI	Energy power research institute
F	Faradayova konstanta
G	Gibbsova volná entalpie
$\eta$	Přepětí
$M_{Me}$	Atomová hustota kovu
$M_{MeA}$	Molární hustota zplodiny
n	Počet elektronů
$\rho_{Ms}$	Hustota kovu
$\rho_{MsA}$	Hustota zplodiny
v	Korozní rychlost
$V_{me}$	Atomový objem základního kovu
$V_{MeA}$	Molární objem korozní zplodiny
$\tau$	Doba testu